



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 34 466 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
G 01 N 21/64
G 01 N 33/18
G 01 N 21/49
A 61 L 2/18
// B08B 9/20, C09K
11/06, C09B 11/08,
D06L 3/12, A01N
33/12, 47/44

②1 Aktenzeichen: P 42 34 466.2
②2 Anmeldetag: 13. 10. 92
④3 Offenlegungstag: 14. 4. 94

DE 42 34 466 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦4 Vertreter:
Meinke, J., Dipl.-Ing.; Dabringhaus, W., Dipl.-Ing.;
Meinke, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 44137 Dortmund

⑦2 Erfinder:
Müller-Kirschbaum, Thomas, Dipl.-Phys. Dr., 5650
Solingen, DE; Laufenberg, Alfred, Dipl.-Chem. Dr.,
Leobendorf, AT; Vienenkötter, Thomas, Dipl.-Ing.,
4300 Essen, DE; Varpins, Mike, 4060 Viersen, DE;
Werner-Busse, Alfred, Dipl.-Chem. Dr., 4000
Düsseldorf, DE; Siepmann, Friedhelm, Dipl.-Ing.,
4300 Essen, DE

⑤4 Verfahren zum Bestimmen der Konzentration eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in
Wirkstofflösungen

⑤7 Mit einem Verfahren zum Bestimmen der Konzentration
eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in wäßrigen
oder nichtwäßrigen Wirkstofflösungen, die insbesondere zur
Reinigung oder Desinfektion von Behältern, wie Flaschen,
Kegs, Kästen und Tanks und/oder Rohrleitungen in der
lebensmittelverarbeitenden Industrie sowie zur industriellen
Reinigung in Durchlaufwaschanlagen eingesetzt werden,
wobei die Konzentration des Wirkstoffes in der Lösung über
eine Bestimmung ihres Tracer-Gehaltes gemessen wird, soll
eine Lösung geschaffen werden, mit der eine Bestimmung
der Wirkstoffkonzentration und ggf. eine Nachdosierung
zuverlässig, genau, schnell, wenig störanfällig und kontinu-
ierlich möglich ist.
Dies wird dadurch erreicht, daß als Tracer ein Fluoreszenz-
farbstoff eingesetzt wird und die Fluoreszenzfarbstoffkon-
zentration in der Lösung lichtoptisch gemessen und entspre-
chend aus den erhaltenen Meßwerten die Konzentration des
Wirkstoffes bestimmt wird.

4

DE 42 34 466 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 94 408 015/389

13/44

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bestimmen der Konzentration eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in wäßrigen oder nichtwäßrigen Wirkstofflösungen, die insbesondere zur Reinigung oder Desinfektion von Behältern, wie Flaschen, Kegs, Kästen und Tanks und/oder Rohrleitungen in der lebensmittelverarbeitenden Industrie sowie zur industriellen Reinigung in Durchlaufwaschanlagen eingesetzt werden, wobei die Konzentration des Wirkstoffes in der Lösung über eine Bestimmung ihres Tracer-Gehaltes gemessen wird.

Derartige Verfahren werden bevorzugt in kontinuierlichen Reinigungsanlagen eingesetzt, bei denen die zu reinigenden Gegenstände Reinigungslösungen oder Desinfektionslösungen durchlaufen, z. B. in Flaschenreinigungsmaschinen, Behälterwaschmaschinen, Reinigungsanlagen zur Reinigung geschlossener Systeme, wie Rohrleitungen und Tanks (CIP-Systeme), sowie Reinigungsanlagen für metallische Teile und Textilien.

Bei der Verwendung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteln in der gewerblichen Wirtschaft ist es aus ökologischen und ökonomischen Gründen zwar erwünscht, Überdosierungen zu vermeiden, eine Unterdosierung führt aber zu einem ungenügenden Reinigungsergebnis. Eine Lösung dieses Problems wird zusätzlich erschwert, wenn die zu reinigenden Gegenstände kontinuierlich Reinigungs- und/oder Desinfektionsbäder durchlaufen, wie dies häufig bei der gewerblichen Reinigung, z. B. bei der Flaschen-, Fässer-, Keg- und Behälterreinigung und der gewerblichen Reinigung von Metallteilen oder Textilien der Fall ist. Mit den gereinigten oder desinfizierten Gegenständen wird nämlich Reinigungs- oder Desinfektionsmittel aus dem Bad ausgeschleppt, so daß eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Auffüllung des Reinigungs- oder Desinfektionsbades mit Frischwasser vorgenommen wird. Die sich allmählich verringernde Konzentration an Reinigungs- oder Desinfektionsmittel wird gemessen und bei Bedarf nachdosiert.

Bei Reinigungssystemen für geschlossene Anlagen (CIP-Systeme), bei denen die Reinigungs- und Desinfektionslösung mehrfach verwendet wird, treten z. B. durch Mischphasen bei der Vor- und Nachspülung ebenfalls Verdünnungseffekte auf. Zusätzlich muß bei der Stapelung gebrauchter Reinigungslösungen, die üblicherweise mit Frischwasser aus den Rohrleitungen geschoben werden, gesteuert werden, bis zu welchem Zeitpunkt oder ob die rückkehrende Lösung in den Stapelbehälter geführt wird, und ab wann die Konzentration an Reinigungs- oder Desinfektionsmittel im Nachspülwasser das Auffangen nicht mehr lohnt und vor allem, ab welcher Nachspüldauer die Anlage erneut mit Lebensmitteln befüllt werden kann, ohne daß eine Kontamination mit Reinigungs- oder Desinfektionschemikalien befürchtet werden muß. Dieses Verfahren bei der CIP-Reinigung wird als "Phasentrennung" bezeichnet.

Bei diesen Betriebsweisen kommt der präzisen Messung der Reinigungs- und Desinfektionsmittelkonzentration in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung oder in dem Nachspülwasser somit eine überragende Bedeutung zu. Bei der Reinigung sind die Wirkstoffkonzentrationen aus den genannten Gründen in engen Grenzen zu halten. Zum Beispiel führen bei der Reinigung wiederbefüllbarer PET-Flaschen (PET = Polyethylenterephthalat) zu hohen Konzentrationen vor Spannungsrißkorrosion, bei zu niedrigen Konzentrationen werden die Flaschen ebenfalls angegriffen und das Rei-

nigungsergebnis ist ungenügend. Im CIP-Prozeß ist der letzte Vorgang häufig ein Desinfektionsschritt. Besonders die Kontamination von Lebensmitteln mit den häufig toxischen Desinfektionsmitteln ist zu vermeiden und der Nachspülprozeß daher besonders sorgfältig zu überwachen.

Die bisher bekannten Verfahren zur Konzentrationsbestimmung weisen Nachteile auf. Als Online-Meßmethode wird die Leitfähigkeitsmessung durchgeführt. Damit Leitwertschwankungen im Leitungswasser nicht zu Meßfehlern führen, setzt die sichere Durchführung dieser Methode jedoch einen relativ hohen Leitwert der Wirkstofflösung von üblicherweise mindestens 3 bis 4 mS voraus, der lediglich von stark alkalischen, stark sauren oder hohen Konzentration an sonstigen Elektrolyten enthaltenden Lösungen erreicht wird. Das Fehlen geeigneter Online-Meßmethoden für weitgehend neutrale bzw. salzarme Wirkstofflösungen, wie z. B. Desinfektionsmitteln auf Basis quaternärer Ammoniumverbindungen oder Biguaniden, erschwert deren Einsatz für die CIP-Reinigung in der Lebensmittelindustrie erheblich. Wird in Flaschenreinigungsmaschinen die Leitfähigkeit als Maß für die Wirkstoffkonzentration herangezogen, so täuschen die erhaltenen Werte eine zu hohe Wirkstoffkonzentration vor, da durch den Eintrag von Kohlendioxid und durch z. B. aus der Auflösung von Aluminiumfolie erhaltene Salze die Leitfähigkeit der Lauge allmählich ansteigt.

Eine andere, praxisübliche Art der Dosierung von Wirkstoffkonzentraten ist die Dosierung proportional zum Flaschendurchsatz. Dieser Methode liegt die Überlegung zugrunde, daß jede Flasche mit der Flaschenzelle eine konstante Menge an Reinigungslauge aus dem Bad ausschleppt. Je nach Versteinung der Flaschenzellen, Schaumverhalten der Lösung und Lenkung der Flüssigkeitsströme zwischen den verschiedenen Bädern industrieller Flaschenreinigungsmaschinen ändert sich diese Menge jedoch. Aus der betrieblichen Praxis ist bekannt, daß bei Dosierung nach den genannten Methoden die tatsächliche Reinigungsmittelkonzentration im Laufe weniger Tage von der Sollkonzentration um 50% oder mehr abweichen kann. Liegen technische Defekte der Dosiereinrichtung vor, können diese erst nach der in Intervallen von 1 bis 5 Tage durchgeführten, aufwendigen manuellen Konzentrationsbestimmung erkannt und behoben werden. In diesen Fällen treten in der betrieblichen Praxis Konzentrationsschwankungen um einen Faktor von etwa bis zu 40 auf.

Genauer als die Leitfähigkeitsmessung arbeiten andere Bestimmungsmethoden, mit denen der Gehalt an Wirkstoff auf chemisch-analytischem Weg bestimmt wird. Diese Verfahren sind jedoch zeitintensiv, nur manuell durchführbar und können die Konzentration nicht kontinuierlich erfassen. So kann bei Jod/Jodid als Tracer enthaltenden Wirkstoffen deren Konzentration in der Wirkstofflösung durch eine Bestimmung des in der Lösung vorhandenen Jods vorgenommen werden. Dabei wird mittels Aktivkohlefiltration das Netzmittel aus einer Probe der Wirkstofflösung entfernt. Die in der Lösung vorhandenen Jodionen werden oxidiert, vorhandenes Eiweiß wird durch Zugabe von Kupfersulfat gebunden. Nach einer Extraktion des Jods in Chloroform oder Methylenchlorid wird der Jodgehalt photometrisch bestimmt. Über eine Eichkurve kann daraus die Wirkstoffkonzentration ermittelt werden. Neben den genannten Nachteilen ist diese Methode sehr zeitintensiv und mit einer hohen Störanfälligkeit behaftet. Nachteilig ist ferner der notwendige Einsatz von chlorhaltigen Lösungs-

mitteln.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Lösung zu schaffen, mit der eine Bestimmung der Wirkstoffkonzentration und ggf. eine Nachdosierung zuverlässig, genau, schnell, wenig störanfällig und kontinuierlich möglich ist.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Tracer ein Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt wird und die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung lichtoptisch gemessen und entsprechend aus den erhaltenen Meßwerten die Konzentration des Wirkstoffes bestimmt wird.

Mit dieser Verfahrensführung ist es überraschend möglich, eine zuverlässige, genaue und schnelle kontinuierliche Bestimmung der Wirkstoffkonzentrationen vorzunehmen. Darüber hinaus hat die Verwendung eines Fluoreszenz-Tracers zudem gegenüber anderen Tracer-Substanzen, wie z. B. Kaliumjodid, den großen Vorteil, aufgrund einer größeren chemischen Ähnlichkeit, z. B. im Hinblick auf die Molekülgröße, ein den reinigungs- und desinfektionsaktiven Verbindungen (oberflächenaktiven Substanzen) bzw. den Entschäumern ähnliches Verhalten bezüglich Verteilung, Diffusion, Absorption und damit Ausschleppung zu besitzen. Durch die Verwendung eines Fluoreszenzfarbstoffes kann die Konzentration über eine Optik fluoreszenzspektrometrisch ermittelt werden, wobei die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes direkt mit der Konzentration der Wirkstoffe korreliert und somit eine Dosierungssteuerung zur Vermeidung von Über- und Unterdosierungen möglich ist.

Bevorzugt ist vorgesehen, daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration mit Hilfe einer Inline-Fluoreszenz-Sensorik gemessen wird und daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentration in der Lösung zwischen 0,01 und 10.000 ppm, insbesondere zwischen 0,1 und 2.500 ppm, liegt.

In besonders vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß mit der Messung der Fluoreszenzfarbstoffkonzentration gleichzeitig die Trübung der Lösung ermittelt wird, was unmittelbar möglich ist.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Fluoreszenzmessung mit Hilfe einer Faseroptik unmittelbar in der zu vermessenden Lösung oder mit Hilfe eines im Seitenstrom kontinuierlich entnommenen Teils der Lösung erfolgt.

Bei Einsatz einer Faseroptik zur Fluoreszenz- und Trübungsmessung ist bevorzugt vorgesehen, daß das eingestrahlte Licht nur die Wellenlänge des Anregungsspektrums enthält, das in der Lösung rückgestreut und durch mindestens zwei Filter in den Anteil des rückgestreuten Lichts mit der Anregungswellenlänge und den Anteil des Lichts mit der Emissionswellenlänge aufgeteilt wird, wobei zur Messung der Trübung der Anteil des rückgestreuten Lichts der Anregungswellenlänge und zur Messung der Wirkstoffkonzentration der Anteil des rückgestreuten Lichts der Emissionswellenlänge eingesetzt wird.

Wenn die Fluoreszenzmessung im Seitenstrom erfolgt, ist bevorzugt vorgesehen, daß das eingestrahlte Licht am langwelligen Ende des Spektrums maximal die Anregungswellenlänge des Fluoreszenzfarbstoffes enthält, daß aus dem im rechten Winkel aus der Lösung abgestrahlten Licht nur der Wellenlängenbereich herangezogen wird, bei dem die Emissionswellenlänge das Minimum darstellt oder nur die Emissionswellenlänge selbst enthält, und daß vom Durchlicht ohne oder

nach Filterung zum Ausschluß der Wellenlänge oberhalb der Anregungswellenlänge mit Hilfe von Intensitätsmessungen die Trübung der Lösung bestimmt wird.

Grundsätzlich kommen als Fluoreszenztracer insbesondere Substanzen mit Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich in Frage. Hier haben sich Salicylsäure oder ihre Salze, insbesondere Natriumsalicylat, Alkylbenzolsulfonate, z. B. Isopropylbenzolsulfonat, optische Aufheller aus dem Bereich der Waschmittelherstellung, Fluorescein oder Natrium-3-Oxypyrentrisulfonsäure als vorteilhaft erwiesen.

Es ist vorteilhaft vorgesehen, daß die Konzentration des Wirkstoffes aus der gemessenen Intensität mittels einer Kalibrierkurve bestimmt wird, die durch gemessene Intensitäten mindestens zweier unterschiedlicher Konzentrationen des Wirkstoffes in der zu überwachenden Lösung festgelegt worden ist.

Ganz besonders vorteilhaft ist vorgesehen, daß der den Fluoreszenzfarbstoff enthaltende Wirkstoff in wäßrige oder nichtwäßrige Wirkstofflösung dosiert oder nachdosiert wird, wobei die Dosierung oder Nachdosierung von einer Regeleinrichtung gesteuert wird, die die ermittelte Ist-Konzentration mit einer vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht.

In weiterer vorteilhafter Ausgestaltung ist vorgesehen, daß man Vor- und Nachspülwasser in Reinigungssystemen für geschlossene Anlagen (CIP-System) von den wäßrigen oder nichtwäßrigen Wirkstofflösungen trennt, in dem die Phasentrennung von einer Einrichtung gesteuert wird, die die ermittelte Konzentration des Wirkstoffes mit einer vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht und entsprechend dem Vergleichsergebnis Regeleinrichtungen, beispielsweise Ventile, zur Phasentrennung ansteuert.

Das Verfahren läßt sich vorteilhaft zur Messung der Wirkstoffkonzentration in den Laugenbädern und Wasserzonen industrieller Flaschenreinigungsmaschinen, zur Messung der Wirkstoffkonzentration von Reinigungs- oder Desinfektionsmittellösungen für geschlossene Anlagen (CIP-Systeme) in der Lebensmittelindustrie oder auch zur Messung der Wirkstoffkonzentrationen in industriellen Durchlaufwaschanlagen, insbesondere für die Reinigung von Blechen oder Textilien, einsetzen, wobei die zu reinigenden, durchlaufenden Gegenstände einen Teil der Wirkstofflösung aus den Wirkstoffbädern ausschleppen.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung und zweier Ausführungsbeispiele beispielsweise näher erläutert. Die Zeichnung zeigt in

Fig. 1 in einer Prinzipskizze eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 eine andere Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens und in den,

Fig. 3 bis 5 unterschiedliche Darstellungen von Meßergebnissen.

Beispiel 1:

Im Falle einer direkten, faseroptischen Bestimmung, die in Fig. 1 dargestellt ist, wird über ein Lichtleiterfaserbündel 3 Licht in eine Lösung eingestrahlt, dessen Wellenlängenspektrum nur den schmalen Ausschnitt der Anregungswellenlänge des Farbstoffes enthält. Dies wird dadurch erreicht, daß das Licht einer Lichtquelle 1, das die Anregungswellenlänge des Fluoreszenzfarbstoffes enthält, zu einem Filter 2 gelangt, der nur die Anregungswellenlänge durchläßt (Bandpaß).

Das Licht wird daraufhin über die Faseroptik 3 zu einem Meßkopf 4 geleitet. Mit einem zweiten Faserbündel wird zurückgestreutes Licht über ein schnell rotierendes Filterrad 5 auf ein lichtempfindliches elektronisches Bauteil 6, z. B. eine Photodiode, geführt. Das Filterrad enthält zum einen einen Filter, der in seiner Wellenlänge der Anregungswellenlänge des Farbstoffes entspricht, zum anderen einen Filter, der in seiner Wellenlänge in einem spektralen Bereich der Emissionswellenlänge liegt. Dabei sind die Auswahl der Filter und des Farbstoffes so zu treffen, daß die Wellenlängenbereiche der Filter nicht überlappen und Absorptions- und Emissionswellenlänge des Farbstoffes genügend weit auseinanderliegen.

Die vom lichtempfindlichen Sensor empfangene Intensität aus dem Wellenlängenbereich des Absorptionsspektrums entspricht dem zurückgestreuten Lichtanteil in der Lösung und ist ein Maß für die Trübung und somit Verschmutzung der Reinigungs- oder Desinfektionslösung. Die Intensität im Bereich der Emissionswellenlänge dagegen ist ein direktes Maß für die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung und korreliert mit dem zu verfolgenden Wirkstoffgehalt. Die Anordnung mit einer Lichtleiteroptik hat außer den genannten grundsätzlichen Vorteilen der Verwendung eines Fluoreszenz-Markierers den zusätzlichen Vorteil, daß der Meßkopf 4 an einer beliebigen Stelle innerhalb geschlossener Rohrleitungssysteme direkt im Rohr innerhalb der Flüssigkeitsströmung eingesetzt werden kann.

Beispiel 2:

Soll die Probe im Seitenstrom entnommen werden, was ebenfalls an jeder Stelle des gesamten Rohrleitungs- und Behältersystems möglich ist, so kann der in Fig. 2 beispielhaft wiedergegebene Aufbau verwendet werden, der in einem Gehäuse 14 montiert ist. Die Reinigungs- oder Desinfektionslösung strömt durch eine Durchflußküvette 10 von unten ein und strömt am Küvettenkopf aus, so daß eingeschleppte Luft- und Schaumblasen in jedem Fall ohne Schwierigkeiten aus dem Küvetteninneren mit dem der Erdanziehung entgegen gerichteten Flüssigkeitsstrom ausgetragen werden.

Eine Lichtquelle 1a, die ein die Anregungswellenlänge enthaltendes Spektrum mit genügender Intensität ausstrahlt, befindet sich in einem lichtdichten Gehäuse 2a, das eine Durchführung für einen elektrischen Anschluß 3a und einen Lichtauslaß 4a, der durch eine geeignete Linse dargestellt sein kann, enthält. Der sich ausbreitende Lichtkegel bzw. das durch die Linse parallelisierte Lichtbündel tritt durch einen optischen Filter 5a hindurch, der entweder nur den Wellenlängenbereich der Anregung (Bandpaß) oder nur einen Wellenlängenbereich durchläßt, der die Anregungswellenlänge als maximale Wellenlänge enthält (Kurzpaß).

Aus dem gefilterten Lichtstrahl wird durch eine optionale Blende 6a ein paralleles Lichtbündel, das in seiner Breite schmaler ist als die Küvette. In der Küvette wird Licht der Anregungswellenlänge teilweise vom in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung vorhandenen Fluoreszenzfarbstoff absorbiert. Dafür wird von den Farbstoffmolekülen entsprechend Licht der Emissionswellenlänge in alle Richtungen ausgestrahlt. Durch in der Reinigungs- oder Desinfektionslösung vorhandene Trübstoffe wird zudem Licht abgelenkt und gestreut.

Durch eine orthogonal zur Einstrahlrichtung angebrachte Blende 7 gelangt Fluoreszenzlicht auf einen Fil-

ter 8. Dieser Filter läßt nur Licht der Emissionswellenlänge (Bandpaß) oder einen Wellenlängenbereich durch, bei dem die Absorptionswellenlänge die Untergrenze darstellt (Langpaß). Damit ist sichergestellt, daß nur Fluoreszenzlicht von der hinter dem Filter 8 befindlichen lichtempfindlichen Detektoreinrichtung 9 erfaßt wird. In Einstrahlungsrichtung aus der Küvette 10 austretendes Licht trifft durch eine Blende 11 auf einen Filter 12. Dieser Filter ist optional und kann mit dem Vorteil der höheren Lichtintensität weggelassen werden. Wird ein Filter eingebaut, so kann ein Filter gewählt werden, der das Anregungsspektrum durchläßt (Bandpaß) oder bei dem die Anregungswellenlänge der Obergrenze des Durchlaßbereiches entspricht (Kurzpaß). In Geradeausrichtung fällt auf die lichtempfindliche Meßeinrichtung 13 Licht, das durch die Küvette hindurchgetreten ist. Seine Intensität wird durch die Trübung der Reinigungs- und Desinfektionslösung bestimmt.

Im Beispiel wird der Farbstoff Pyranin verwendet. Die Anregungswellenlänge liegt im pH-Bereich oberhalb pH 7 bei 450 nm, die Emissionswellenlänge bei 520 nm. Der Filter 5a ist ein Kurzpaß mit einer Grenzwellenlänge von 450 nm, der Filter 8 ein Langpaß mit einer Grenzwellenlänge von 500 nm oder ein Bandpaßfilter mit 520 nm und einer angegebenen Spektralbreite von ± 10 nm, der Filter 12 und die Linse 4a entfallen. Die Lichtquelle 1a ist eine Halogengleichstromlampe, die lichtempfindlichen Detektoren 9,13 sind zwei baugleiche Photodioden, die im Spektralbereich von 250 bis 1.100 nm auf Lichteinfall mit einem proportionalen Spannungssignal reagieren.

Die Konzentration des Farbstoffes kann kleiner sein als 10.000 ppm (= 10 g/l), wobei im Beispiel mit Konzentrationen zwischen 0 und 6 ppm gearbeitet wird.

Die Lichtintensität zeigt sich in der Diodenspannung. Testmessungen beziehen sich auf ein typisches Reinigungsbad und reines Wasser als Lösungsmittel und ein Reinigungsbad, bei dem eine schrittweise Verdünnung der Farbstofflösung durch Zugabe von reinem Wasser erfolgte, um auch die Trübung zu verändern.

Die Fig. 3 und 4 zeigen das senkrecht zur Einstrahlungsrichtung mit der Diode 9 erhaltende Meßsignal in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration. Die Intensitäten sind bei Verwendung eines Bandpaßfilters (Fig. 3) erwartungsgemäß kleiner — etwa zehnmal — als bei Verwendung eines Langpaßfilters (Fig. 4). In jedem Fall zeigt sich, daß die unterschiedliche Trübung zwischen der rein wässrigen Lösung, dem stark getrübbten Reinigungsbad und dem in seiner Trübung variierten Gemisch zwischen Reinigungsbad und zur Verdünnung hinzugegebenen Wasser keinen Einfluß auf das Fluoreszenz-Signal hat.

Fig. 5 zeigt deutlich den Trübungseinfluß auf das Durchlicht, das mit der Diode 13 vermessen wird. Mit steigendem Tracer-Anteil sinkt die Intensität in Geradeausrichtung auch bei konstanter Trübung linear, weil ein wachsender Anteil der eingestrahnten Primärintensität in seitliche Richtungen emittiert wird. Es kann jedoch bei Kenntnis der Fluoreszenzintensität mit Hilfe der Diode 9 auf die Trübung der Reinigungs- oder Desinfektionslösung ohne Fluoreszenzfarbstoffanteil (angegeben in Diodenspannung des Durchlichtsignals) auf einfache Weise umgerechnet werden, wie die überraschend empirisch gefundene Näherungsformel ergibt:

$$TR_{0,L} = TR_{0,W} \cdot TR_{CF,L} / (TR_{0,W} - A \cdot CF),$$
 wobei
 $TR_{0,L}$: Trübung in dem Lösung ohne Fluoreszenzfarbstoff (in V),
 $TR_{0,W}$: Trübung in reinem Wasser ohne Fluoreszenz-

farbstoff (in V),
 TR_{CF,L}: Trübung in der Lösung mit der Konzentration
 CF (in ppm) des Fluoreszenzfarbstoffes (in V),
 A: = 2,8 (Empirischer Faktor für die beschriebene An-
 ordnung),
 CF: Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes (in
 ppm).

Natürlich ist die Erfindung nicht auf die dargestellten
 Ausführungsbeispiele beschränkt. Weitere vorrich-
 tungsmäßige Ausgestaltungen zur Durchführung des
 erfindungsgemäßen Verfahrens sind möglich, ohne den
 Grundgedanken zu verlassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bestimmen der Konzentration
 eines einen Tracer enthaltenden Wirkstoffes in
 wäßrigen oder nichtwäßrigen Wirkstofflösungen,
 die insbesondere zur Reinigung oder Desinfektion
 von Behältern, wie Flaschen, Kegs, Kästen und
 Tanks und/oder Rohrleitungen in der lebensmittel-
 verarbeitenden Industrie sowie zur industriellen
 Reinigung in Durchlaufwaschanlagen eingesetzt
 werden, wobei die Konzentration des Wirkstoffes
 in der Lösung über eine Bestimmung ihres Tracer-
 Gehaltes gemessen wird, dadurch gekennzeichnet,
 daß als Tracer ein Fluoreszenzfarbstoff einge-
 setzt wird und die Fluoreszenzfarbstoffkonzentra-
 tion in der Lösung lichtoptisch gemessen und ent-
 sprechend aus den erhaltenen Meßwerten die Kon-
 zentration des Wirkstoffes bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentra-
 tion mit Hilfe einer Inline-Fluoreszenz-Sensorik
 gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß die Fluoreszenzfarbstoffkonzentra-
 tion in der Lösung zwischen 0,01 und
 10.000 ppm, insbesondere zwischen 0,1 und
 2.500 ppm, liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der fol-
 genden, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Mes-
 sung daß Fluoreszenzfarbstoffkonzentration
 gleichzeitig die Trübung der Lösung ermittelt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der fol-
 genden, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluores-
 zenzmessung mit Hilfe einer Faseroptik unmittel-
 bar in der zu vermessenden Lösung oder mit Hilfe
 eines im Seitenstrom kontinuierlich entnommenen
 Teils der Lösung erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß das eingestrahlte Licht nur die Wel-
 lenlänge des Anregungsspektrums enthält; das in
 der Lösung rückgestreut und durch mindestens
 zwei Filter in den Anteil des rückgestreuten Lichts
 mit der Anregungswellenlänge und den Anteil des
 Lichts mit der Emissionswellenlänge aufgeteilt
 wird, wobei zur Messung der Trübung der Anteil
 des rückgestreuten Lichts der Anregungswellen-
 länge und zur Messung der Wirkstoffkonzentration
 der Anteil des rückgestreuten Lichts der Emmis-
 sionswellenlänge eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der An-
 sprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das
 eingestrahlte Licht am langwelligen Ende des
 Spektrums maximal die Anregungswellenlänge des
 Fluoreszenzfarbstoffes enthält, daß aus dem im
 rechten Winkel aus der Lösung abgestrahlten Licht

nur der Wellenlängenbereich herangezogen wird,
 bei dem die Emissionswellenlänge das Minimum
 darstellt oder nur die Emissionswellenlänge
 selbst enthält, und daß vom Durchlicht ohne oder
 nach Filterung zum Ausschluß der Wellenlänge
 oberhalb der Anregungswellenlänge mit Hilfe von
 Intensitätsmessungen die Trübung der Lösung be-
 stimmt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der fol-
 genden, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluores-
 zenzfarbstoffe Salicylsäure oder ihre Salze, insbe-
 sondere Natriumsalicylat, Alkylbenzolsulfonate,
 z. B. Isopropylbenzolsulfonat, optische Aufheller
 aus dem Bereich der Waschmittelherstellung, Fluor-
 rescein oder Natrium-3-Oxydpyrentrisulfonsäure
 eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der fol-
 genden, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzen-
 tration des Wirkstoffes aus der gemessenen Inten-
 sität mittels einer Kalibrierkurve bestimmt wird,
 die durch gemessene Intensitäten mindestens zwei-
 er unterschiedlicher Konzentrationen des Wirk-
 stoffes in der zu überwachenden Lösung festgelegt
 worden ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der fol-
 genden, dadurch gekennzeichnet, daß der den Fluor-
 eszenzfarbstoff enthaltende Wirkstoff in wäßrige
 oder nichtwäßrige Wirkstofflösung dosiert oder
 nachdosiert wird, wobei die Dosierung oder Nach-
 dosierung von einer Regeleinrichtung gesteuert
 wird, die die ermittelte Ist-Konzentration mit einer
 vorgegebenen Soll-Konzentration vergleicht.

11. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der fol-
 genden, dadurch gekennzeichnet, daß man Vor-
 und Nachspülwasser in Reinigungssystemen für ge-
 schlossene Anlagen (CIP-System) von den wäßri-
 gen oder nichtwäßrigen Wirkstofflösungen trennt,
 in dem die Phasentrennung von einer Einrichtung
 gesteuert wird, die die ermittelte Konzentration
 des Wirkstoffes mit einer vorgegebenen Soll-Kon-
 zentration vergleicht und entsprechend dem Ver-
 gleichsergebnis Regeleinrichtungen, beispielsweise
 Ventile, zur Phasentrennung ansteuert.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der fol-
 genden, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Mes-
 sung der Wirkstoffkonzentration in Laugenbädern
 und Wasserzonen industrieller Flaschenreinigungs-
 maschinen eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der An-
 sprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es
 zur Messung der Wirkstoffkonzentration von Rei-
 nigungs- oder Desinfektionsmittellösungen für ge-
 schlossene Anlagen (CIP-Systeme) in der Lebens-
 mittelindustrie eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der An-
 sprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es
 zur Messung der Wirkstoffkonzentrationen in in-
 dustriellen Durchlaufwaschanlagen, insbesondere
 für die Reinigung von Blechen oder Textilien, ein-
 gesetzt wird, wobei die zu reinigenden, durch-
 laufenden Gegenstände einen Teil der Wirkstofflö-
 sung aus den Wirkstoffbädern ausschleppen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

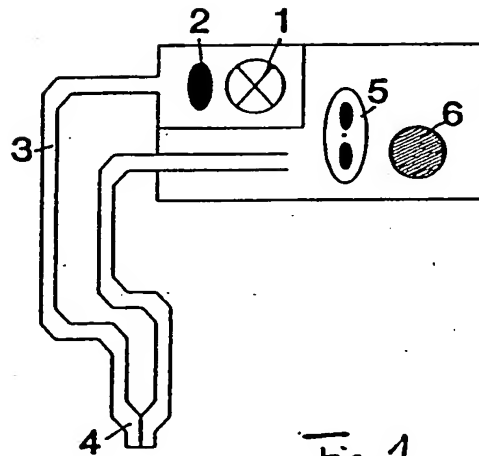


Fig. 1

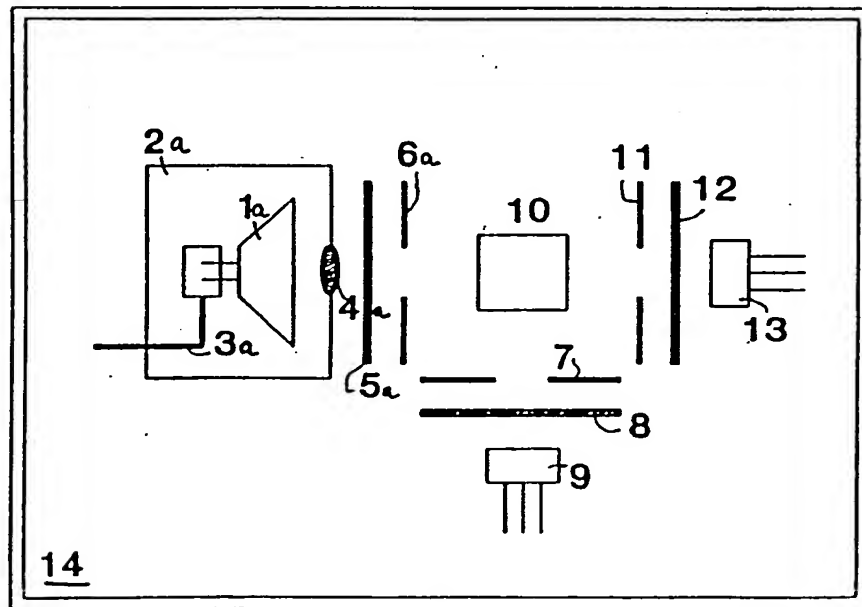
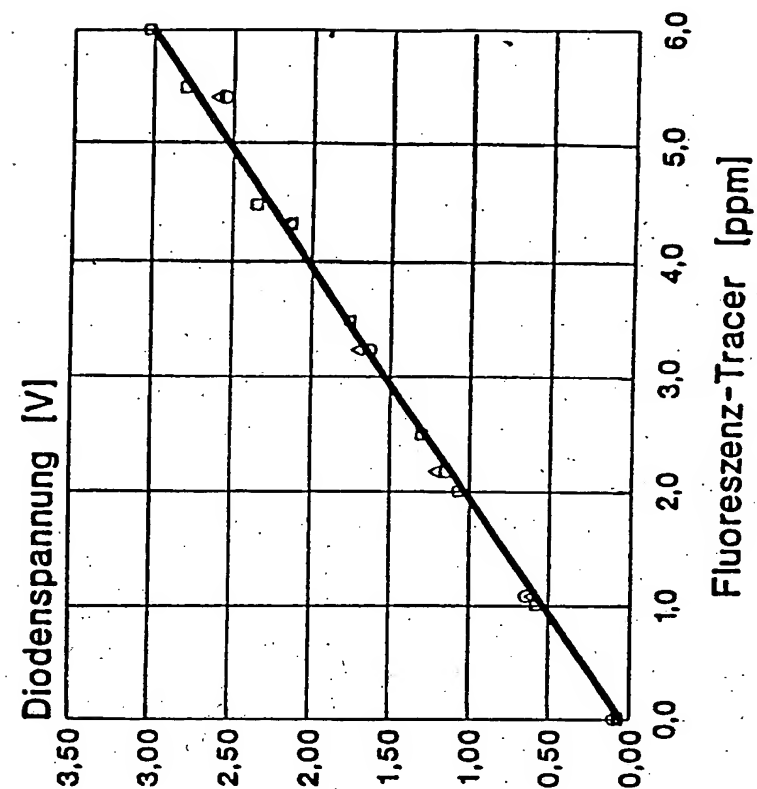


Fig. 2

Inline-Fluoreszenz-Sensorik
Orthogonal Fluoreszenzanteil
Langpaßfilter: > 500 nm

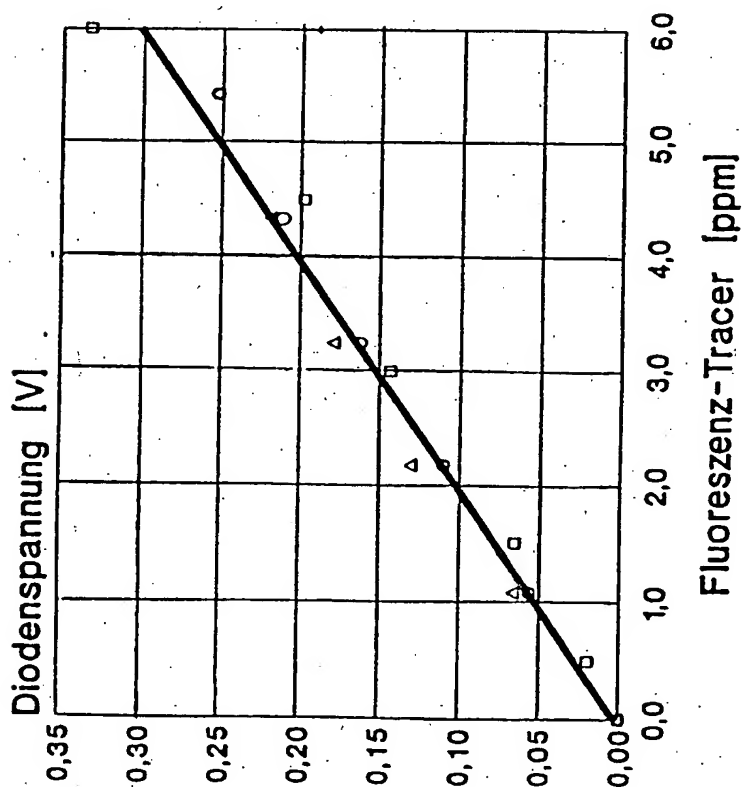


Meßlösungen:

- Reinigungsbad
- △ Wasser/Reinigungsbad
- Wasser

Fig. 4

Inline-Fluoreszenz-Sensorik
Orthogonal Fluoreszenzanteil
Bandpaßfilter: 520 nm



Meßlösungen:

- Reinigungsbad
- △ Wasser/Reinigungsbad
- Wasser

Fig. 3

Inline-Fluoreszenz-Sensorik Durchlichtanteil ohne Filter

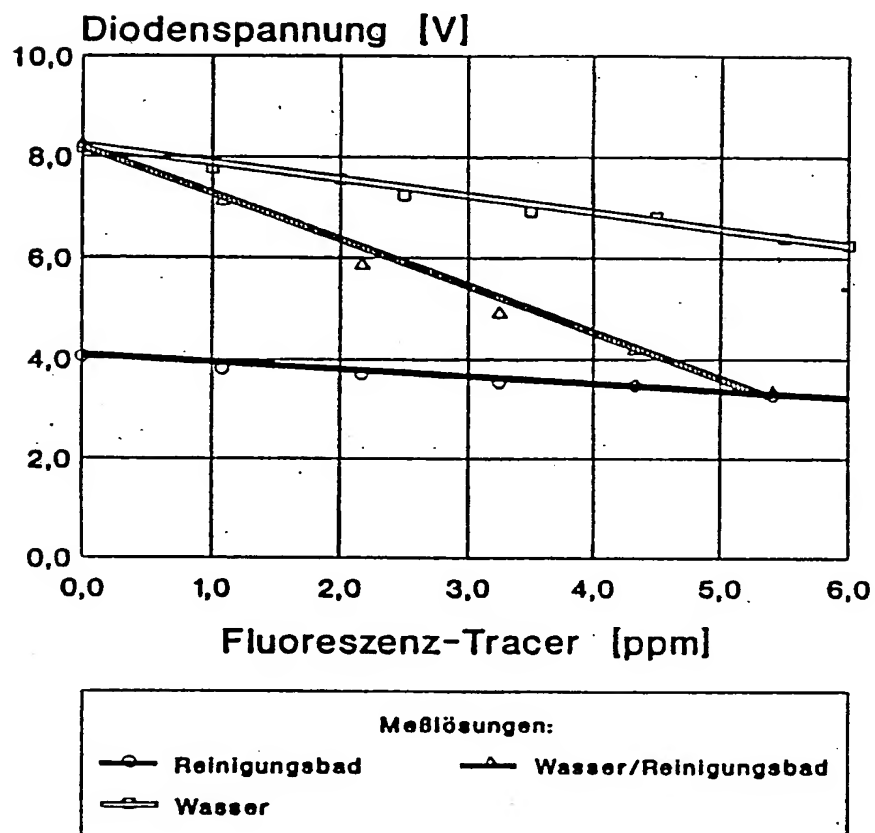


Fig. 5